

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**(11)Publication number : **2000-024502**(43)Date of publication of application : **25.01.2000**

(51)Int.Cl.

**B01J 27/199**  
**C07C 57/055**  
**// C07B 61/00**(21)Application number : **10-200857**(71)Applicant : **mitsui chemicals inc**(22)Date of filing : **15.07.1998**(72)Inventor : **MURAKAMI MASAMI**  
**EBARA FUJITO**  
**HORIUCHI NOBUHIKO**  
**NISHIMURA TORU**  
**NAGAYAMA TOKIO**

(30)Priority

Priority number : **09260281**  
**10124999**Priority date : **25.09.1997**  
**07.05.1998**Priority country : **JP****JP****(54) CATALYST FOR PRODUCING METHACRYLIC ACID AND PRODUCTION THEREOF**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a catalyst for producing methacrylic acid by subjecting methacrolein to gaseous contact oxidation by molecular oxygen and a method for producing the same.**SOLUTION:** A methacrylic acid producing catalyst is constituted of formula:  $\text{MoaVbPcSdXeYf(NH}_4\text{)gOh}$  [wherein X is at least one element selected from a group consisting of Sb, Si, Cu, Co, Bi and As, Y is at least one element selected from a group consisting of K, Pb, Cs and Tl, a, b, c, d, e, f and g shows atomic ratios of respective element and, when a is 12, b is 0.1-2, c is 1-3, d is 0.01-0.6, e is 0.01-3, f is 0.1-3 and f+g is 2-6 and h is the number of oxygen atoms necessary for satisfying the atomic valencies of respective components. In this catalyst, one wherein pore vol. of pores having a pore size of 1-10  $\mu\text{m}$  is 72% or more of the total pore vol. is pref.**LEGAL STATUS**[Date of request for examination] **14.07.2003**

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-24502

(P2000-24502A)

(43) 公開日 平成12年1月25日 (2000.1.25)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-コ-ト* (参考)
B 0 1 J 27/199		B 0 1 J 27/199	Z 4 G 0 6 9
C 0 7 C 57/055		C 0 7 C 57/055	B 4 H 0 0 6
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	3 0 0 4 H 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 8 頁)

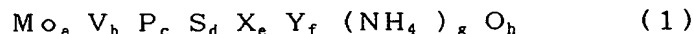
(21) 出願番号	特願平10-200857	(71) 出願人	000005887 三井化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22) 出願日	平成10年7月15日 (1998.7.15)	(72) 発明者	村上 雅美 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井化学株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平9-260281	(72) 発明者	江原 不二人 山口県下関市彦島迫町七丁目1番1号 三井化学株式会社内
(32) 優先日	平成9年9月25日 (1997.9.25)	(72) 発明者	堀内 伸彦 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井化学株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平10-124999		
(32) 優先日	平成10年5月7日 (1998.5.7)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 メタクリル酸製造用触媒およびその製造方法

## (57) 【要約】

【課題】メタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化してメタクリル酸を製造するための触媒およびその製



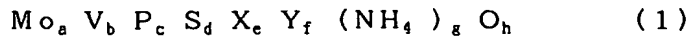
[式中、XはSb、Si、Cu、Co、Bi及びAsよりなる群から選ばれた一種以上の元素であり、YはK、Rb、Cs及びTlよりなる群から選ばれた一種以上の元素であり、a、b、c、d、e、f及びgは各元素の原子比率を表し、a=12としたときに、b=0.1~2、c=1~3、d=0.01~0.6、e=0.01

造法の提供。

【解決手段】メタクリル酸製造用触媒は、一般式(1)

~3、f=0.1~3、f+g=2~6であり、hは前記各成分の原子価を満足するに必要な酸素の原子数である。]で表される触媒組成物と無機繊維から構成される。該触媒では細孔径が1~10μmの範囲にある細孔の細孔容積が全細孔容積の72%以上のものが好まれる。

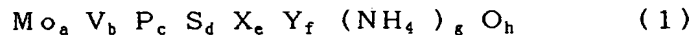
## 【特許請求の範囲】



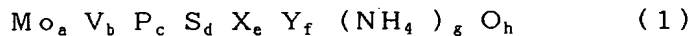
〔式中、XはSb、Si、Cu、Co、Bi及びAsよりなる群から選ばれた一種以上の元素であり、YはK、Rb、Cs及びTlよりなる群から選ばれた一種以上の元素であり、a、b、c、d、e、f及びgは各元素の原子比率を表し、a=12としたときに、b=0.1~2、c=1~3、d=0.01~0.6、e=0.01~3、f=0.1~3、f+g=2~6であり、hは前記各成分の原子価を満足するに必要な酸素の原子数である。〕で表される触媒組成物と無機繊維からなることを特徴とするメタクリル酸製造用触媒。

【請求項2】細孔径が1~10μmの範囲にある細孔の細孔容積が全細孔容積の72%以上であり、かつ細孔径が1μm未満の範囲にある細孔の細孔容積が0.03ml/g未満であり、全細孔容積が0.06ml/g以上に制御されていることを特徴とする請求項1に記載のメタクリル酸製造用触媒。

【請求項3】細孔径が1~10μmの範囲にある細孔の細孔容積が全細孔容積の80%以上であり、かつ細孔径



〔式中、XはSb、Si、Cu、Co、Bi及びAsよりなる群から選ばれた一種以上の元素であり、YはK、Rb、Cs及びTlよりなる群から選ばれた一種以上の元素であり、a、b、c、d、e、f及びgは各元素の原子比率を表し、a=12としたときに、b=0.1~2、c=1~3、d=0.01~0.6、e=0.01~3、f=0.1~3、f+g=2~6であり、hは前記各成分の原子価を満足するに必要な酸素の原子数であ



〔式中、XはSb、Si、Cu、Co、Bi及びAsよりなる群から選ばれた一種以上の元素であり、YはK、Rb、Cs及びTlよりなる群から選ばれた一種以上の元素であり、a、b、c、d、e、f及びgは各元素の原子比率を表し、a=12としたときに、b=0.1~2、c=1~3、d=0.01~0.6、e=0.01~3、f=0.1~3、f+g=2~6であり、hは前記各成分の原子価を満足するに必要な酸素の原子数である。〕で表される触媒組成物と無機繊維とを混合して混合物を得る工程と、

該混合物供給しながら、常圧下、100℃で液体である水溶性有機化合物の水溶液を噴霧して担体にコーティングしてコーティング品を得る工程とおよび、該コーティング品を焼成する工程とからなることを特徴とするメタクリル酸製造用触媒の製造方法。

【請求項8】水溶性有機化合物がアルコール類、ジオール類、ポリオール類、脂肪酸類のいずれか、またはこれらの混合物であり、触媒組成物100重量部に対して、0.5~10重量部の範囲で添加することを特徴とする請求項6乃至7のいずれかに記載のメタクリル酸製造用

## 【請求項1】一般式(1)

が1μm未満の範囲にある細孔の細孔容積が0.03ml/g未満であり、全細孔容積が0.06ml/g以上に制御されていることを特徴とする請求項1に記載のメタクリル酸製造用触媒。

【請求項4】無機繊維が、ガラス繊維、セラミック繊維またはウイスキーから選ばれた少なくとも1種の繊維であり、該無機繊維の平均直径が0.1~20μm、平均長さが5~200μmの大きさであり、触媒組成物100重量部に対して5~20重量部混合することを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載のメタクリル酸製造用触媒。

【請求項5】無機繊維がガラス繊維であり、該無機繊維の平均直径が0.1~20μm、平均長さが5~200μmであり、触媒組成物100重量部に対して5~20重量部混合することを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載のメタクリル酸製造用触媒。

## 【請求項6】一般式(1)

る。〕で表される触媒組成物と無機繊維とを混合して混合物を得る工程と、該混合物を供給しながら、常圧下、100℃で液体である水溶性有機化合物の水溶液を噴霧して造粒品を得る工程とおよび、該造粒品を焼成する工程とからなることを特徴とするメタクリル酸製造用触媒の製造方法。

## 【請求項7】一般式(1)

触媒の製造方法。

【請求項9】水溶性有機化合物がエチレングリコール、グリセリンのいずれか、またはこれらの混合物であり、触媒組成物100重量部に対して、0.5~10重量部の範囲で添加することを特徴とする請求項6乃至7のいずれかに記載のメタクリル酸製造用触媒の製造法。

【請求項10】請求項1乃至5のいずれかに記載の触媒の存在下に、メタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化するメタクリル酸の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は分子状酸素を用いてメタクロレインを気相接触酸化してメタクリル酸を製造する際に用いる触媒、その製造法およびこの触媒の存在下にメタクロレインを分子状酸素を用いて気相接触酸化してメタクリル酸を製造する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、分子状酸素を用いてメタクロレインを気相接触酸化してメタクリル酸を製造する際に用いられる触媒に関して、触媒の物性、すなわち触媒比表面

積、触媒の細孔容積や細孔径などを制御した製法が提案されている。例えば特開昭49-116022号明細書中には触媒比表面積は $0.01 \sim 5 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲が好ましいと記載されている。しかし、細孔容積、細孔分布の制御を行っているとは言い難くメタクリル酸の選択率が低い。また特公昭54-13876号明細書中には触媒比表面積を $4 \sim 20 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、細孔容積を $0.08 \sim 0.5 \text{ ml/g}$ とし転動式造粒機で成型する方法が記載されている。しかし、細孔分布の記述はなく実施例の結果は反応温度が高い、メタクリル酸選択率が低いなど必ずしも工業的に満足できるものではない。

【0003】特開昭55-73347号明細書中には平均細孔半径に関して $2000 \sim 12000 \text{ \AA}$ が好ましいとの記述がある。しかし、細孔容積、細孔分布の記述はなく、無機繊維を添加しておらず、細孔容積、細孔分布の制御および強度の点で優れているとは言い難い。またメタクリル酸選択率に関して十分な性能が得られていない。特開昭63-315148号明細書中には、触媒比表面積が $1.0 \sim 10 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、細孔容積が $0.1 \sim 1 \text{ ml/g}$ 、細孔径分布として全細孔容積に対して細孔径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲の細孔の細孔容積が10%以上、細孔径が $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲の細孔の細孔容積が10%以上であることが好ましい、また、結合剤として水、セルロース、硝酸アンモニウム、グラファイト、デンプン、アルコール、アセトンが使用可能と記載されている。細孔径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲の細孔の細孔容積の割合が少ないとともに、細孔径が $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲の細孔の細孔容積の割合が多くメタクリル酸選択率に関して必ずしも十分な性能が得られていない。特開平3-86242号および特開平4-90853号明細書中には触媒比表面積 $1 \sim 20 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、細孔容積 $0.1 \sim 1 \text{ ml/g}$ 、細孔径分布として全細孔容積に対して細孔径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲の細孔の細孔容積が20~70%、細孔径が $0.5 \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲の細孔の細孔容積が3~20%、細孔径が $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の範囲の細孔の細孔容積が20~70%であることが好ましいと記載されている。実施例では細孔径が $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の範囲の細孔の細孔容積は全細孔容積に対して40%以上であり、メタクリル酸選択率に関して必ずしも十分な性能が得られていない。米国特許第3959182号、同第4035417号明細書中には、 $150^\circ\text{C}$ 以上の沸点をもつシュウ酸等のカルボン酸類、グリセロール等のアルコール類、ジエタノールアミン等のアミン類、フタル酸ジオクチル等のエステル類、ヒドロキノン等のキノン類等の有機化合物を触媒成分の水溶液に混合し乾燥、焼成した触媒、特開昭51-136615号明細書中には、シュウ酸、コハク酸等の二塩基性カルボン酸類、酒石酸、クエン酸、乳酸等のオキシカルボン酸類、マンニット、ピロガロール等の多価アルコールを添加し調製した触媒、特開昭54-19912号明細書中にはエチレング

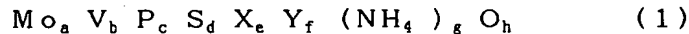
リコール、プロピレングリコール等グリコール類で還元処理した触媒、特開昭57-204230号明細書中にはエタノール等炭素数1乃至5の無水アルコールで固化残留物を濡らしその後これで触媒担体物質を処理する工程を含む触媒の製造法、特開昭58-6243号明細書中にはグリコール酸、グリオキシル酸、乳酸等のオキシカルボン酸、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリアルキレングリコール等のグリコール類、デキストリン、デンプン、アルドース、ラクトース等の糖類よりなる群からなる有機還元性物質を混合し熱処理した触媒の製造についての報告および特開平5-285390号明細書中の実施例においてポリエチレングリコールのメタノール溶液を結合剤として使用しコーティングを行うとの記載があるが、いずれの報告も触媒の細孔容積、細孔分布の記載はなく、スラリー液または有機物溶液調製の段階で上記有機物を添加しているとともに、無機繊維を添加しておらず細孔容積、細孔分布を制御しているとは言い難く、またメタクロレイン転化率、メタクリル酸選択率ともに低く工業的に満足できるものではない。特開昭60-48143号明細書中には担体にメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなど低級アルコールと共に混合して担持した触媒の製造方法についての報告がある。しかし、常圧下 $100^\circ\text{C}$ で気体である低級アルコールを触媒に混合しているとともに無機ファイバーを添加しておらず、細孔容積、細孔分布を制御しているとは言い難い。特開平5-309293号明細書中にはメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどの低級アルコールまたはアセトンを添加し押し出し成型した触媒製造方法に関する報告がある。常圧下 $100^\circ\text{C}$ で気体である低級アルコールまたはアセトンを使用しているため細孔容積、細孔分布を制御しているとは言い難く、また、押し出し成型を行っているため造粒または担体にコーティングした触媒と比較して強度の点でも工業的に満足できるものでないと考えられる。

【0004】特開平5-309274号明細書中には常温で液体であるメタノール、エタノール等のアルコールを加えて賦型し、賦型触媒を凍結して熱処理して触媒製造を行い、 $100 \sim 10000 \text{ \AA}$ の細孔が増大するとの報告がある。しかし、いずれも常圧下 $100^\circ\text{C}$ で気体である低級アルコールを用いるだけでなく本発明とは異なった範囲の細孔径の細孔の細孔容積を増加させる目的で利用されており、また非常に細孔分布の範囲が広く、細孔分布を十分に制御しているとは言い難い。特開平6-15178号明細書中にはn-プロパノール、tert-ブタノール等炭素数1乃至6のアルコール、メタクロレイン等のアルデヒド、およびメタクリル酸等の有機酸を触媒成分に添加し、押し出し成型した触媒調製に関する記述がある。しかし、無機繊維を添加しておらず、細孔分布を十分に制御しているとは言い難い。また触媒形状が異なっており強度およびメタクリル酸選択率に関し

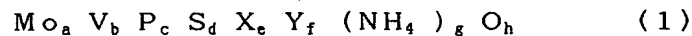
て十分な性能が得られていない。特開昭59-173140号明細書中には繊維平均直径1ミクロン以下のウィスカーを担持助材として1~50重量%添加した触媒および特開昭59-183832号明細書中には平均直径5ミクロン以下、平均長さ1000ミクロン以下のウィスカーをヘテロポリ酸ベースの組成物に含有させた触媒組成物についての報告がある。機械的強度の向上をはかっているものの細孔容積、細孔分布を制御しているとは言いがたく、メタクリル酸選択率に関して必ずしも十分な性能が得られていない。

#### 【0005】

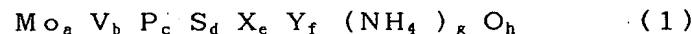
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、触媒



〔式中、XはSb、Si、Cu、Co、Bi及びAsよりなる群から選ばれた一種以上の元素であり、YはK、Rb、Cs及びTlよりなる群から選ばれた一種以上の元素であり、a、b、c、d、e、f及びgは各元素の原子比率を表し、a=12としたときに、b=0.1~2、c=1~3、d=0.01~0.6、e=0.01



〔式中、XはSb、Si、Cu、Co、Bi及びAsよりなる群から選ばれた一種以上の元素であり、YはK、Rb、Cs及びTlよりなる群から選ばれた一種以上の元素であり、a、b、c、d、e、f及びgは各元素の原子比率を表し、a=12としたときに、b=0.1~2、c=1~3、d=0.01~0.6、e=0.01~3、f=0.1~3、f+g=2~6であり、hは前



〔式中、XはSb、Si、Cu、Co、Bi及びAsよりなる群から選ばれた一種以上の元素であり、YはK、Rb、Cs及びTlよりなる群から選ばれた一種以上の元素であり、a、b、c、d、e、f及びgは各元素の原子比率を表し、a=12としたときに、b=0.1~2、c=1~3、d=0.01~0.6、e=0.01~3、f=0.1~3、f+g=2~6であり、hは前記各成分の原子価を満足するに必要な酸素の原子数である。〕で表される触媒組成物と無機繊維とを混合して混合物を得る工程と、該混合物供給しながら、常圧下、100℃で液体である水溶性有機化合物の水溶液を噴霧して担体にコーティングしてコーティング品を得る工程とおよび、該コーティング品を焼成する工程とからなることを特徴とするメタクリル酸製造用触媒の製造方法である。また本発明は、上記の触媒の存在下に、メタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化することを特徴とするメタクリル酸の製造方法である。

#### 【0008】

【発明の実施の形態】本発明では、モリブデン、リンを含むヘテロポリ酸化合物ベースの触媒組成物を、無機繊維と均一に混合し、該混合物に常圧下、100℃において液体である水溶性有機化合物の水溶液を添加して該混

活性、メタクリル酸選択性の優れた触媒を提供することにある。

#### 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、メタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化してメタクリル酸を製造する際に用いられる触媒、特にモリブデン、リンを含むヘテロポリ酸化合物ベースの触媒について、その物性の制御によって優れた性能を有する触媒について鋭意検討を進めた結果、触媒性能の再現性に優れ、メタクリル酸選択性などの触媒性能が向上した触媒を見だし、本発明の方法を完成させるに至った。

#### 【0007】すなわち、本発明は、一般式(1)

~3、f=0.1~3、f+g=2~6であり、hは前記各成分の原子価を満足するに必要な酸素の原子数である。〕で表される触媒組成物と無機繊維からなることを特徴とするメタクリル酸製造用触媒である。また本発明は、一般式(1)

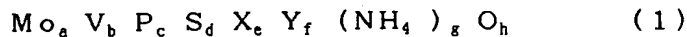
記各成分の原子価を満足するに必要な酸素の原子数である。〕で表される触媒組成物と無機繊維とを混合して混合物を得る工程と、該混合物を供給しながら、常圧下、100℃で液体である水溶性有機化合物の水溶液を噴霧して造粒品を得る工程とおよび、該造粒品を焼成する工程とからなることを特徴とするメタクリル酸製造用触媒の製造方法である。また本発明は、一般式(1)

合物を造粒、または担体にコーティングし、焼成することによって、各細孔の細孔径が1~10μmの範囲に集中する細孔構成を触媒内に発現させることができる。本発明において、無機繊維を混合しても、造粒、または担体にコーティングする際に常圧下、100℃において液体である水溶性有機化合物の水溶液を添加しなければ上記のような各細孔の細孔径が1~10μmの範囲に集中する細孔構成は得られない。また、無機繊維を混合せず、常圧下100℃で液体である水溶性有機化合物の水溶液を添加して造粒、または担体にコーティングしても同様に直径1~10μmの範囲に細孔が集中する細孔構成は得られない。

【0009】触媒組成物中に無機繊維を均一に混合し、かつ、100℃で液体である水溶性有機化合物の水溶液を添加して造粒、または担体にコーティングし、焼成した場合にのみ、細孔径が1~10μmの範囲に集中する細孔構成が得られる。この製造法により得られた触媒を用いることによって、メタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化して高い選択率でメタクリル酸を製造することができる。

【0010】本発明において、モリブドリン酸、モリブドバナドリリン酸およびそれらの金属塩などを主体とする

モリブデン、リンを含むヘテロポリ酸化合物ベースの触媒組成物であれば特に限定されるものではない。該触媒



[式中、XはSb、Si、Cu、Co、Bi及びAsよりなる群から選ばれた一種以上の元素であり、YはK、Rb、Cs及びTlよりなる群から選ばれた一種以上の元素であり、a、b、c、d、e、f及びgは各元素の原子比率を表し、a=1としたときに、b=0.1~2、c=1~3、d=0.01~0.6、e=0.01~3、f=0.1~3、f+g=2~6であり、hは前記各成分の原子価を満足するに必要な酸素の原子数である。]で表される組成物からなるものが好ましく、上記の一般式で表される触媒を用いた場合、メタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化して、特に高い選択率でメタクリル酸を製造することができる。特にS成分は触媒の酸性度を制御し、触媒の選択性を向上させる。NH<sub>4</sub>成分は結晶構造を制御し、触媒の耐熱性や耐吸湿性を向上させる。

【0011】本発明の方法で使用するヘテロポリ酸化合物ベースの触媒組成物は、従来公知の方法で調製することができる。例えば、先に示した一般式で表されるヘテロポリ酸化合物ベースの触媒組成物は例えば、次のような方法で調製することができる。三酸化モリブデン、五酸化バナジウム、酸化銅、硫酸、リン酸と水を混合し、還流下加熱溶解した均一溶液にK、Rb、Cs及びTlよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素の塩、例えば水酸化物とアンモニアの混合水溶液を加えることにより触媒前駆体スラリーが合成される。これを100~250℃で乾燥して触媒組成物を得ることができる。

【0012】無機繊維はガラス繊維、セラミック繊維、ホウ酸アルミニウム、シリコンカーバイド、チタン酸カリウム等のウィスカのいずれかまたはこれらの混合物を用いることが好ましい。ガラス繊維またはウィスカを用いることがより好ましく、ガラス繊維を用いることがさらに好ましい。無機繊維の平均直径は0.1~20μm、平均長さは5~200μmが好ましく、平均直径0.3~12μm、平均長さ10~120μmがより好ましい。繊維の平均直径が0.1μmより小さくなるかまたは20μmより大きくなると、望まれる細孔発現の効果は小さくなる。繊維の長さは特に細孔発現には影響しないが、混合などの取り扱い上、5~200μmが好ましい。添加する割合は触媒組成物100重量部に対して5~20重量部が好ましく、7~15重量部がより好ましい。添加する割合は5重量部未満である場合細孔発現の効果が小さく、また、20重量部を越えると、触媒が希釈されすぎて、十分な反応性能が現れない。無機繊維は触媒組成物と均一に混合しても、または触媒前駆体スラリー中に分散させスプレードライなどによって乾燥することによっても混合できる。

【0013】水溶性有機化合物はアルコール類、ジオー

組成物としては、次の一般式(1)

ル類、ポリオール類、脂肪酸類のいずれか、または混合物を用いることが好ましい。例えばアルコール類はペンタノール、ヘキサノールなど、ジオール類はエチレングリコール、プロパンジオールなど、ポリオール類はグリセリンなど、脂肪酸類として酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、およびそのエステルなどを用いることができる。その中でも、ジオール類、ポリオール類を用いることがより好ましく、エチレングリコール、グリセリンを用いることがさらに好ましい。その添加割合は触媒組成物100重量部に対して0.5~10重量部の範囲が好ましく、1~5重量部の範囲がより好ましい。触媒を成型体として用いるに際して、造粒または担体にコーティングした触媒とすることは通常用いられる押し出し成型品、打錠成型品とすることと比較して強度、特に摩耗損失強度の向上に効果が大きい。また担体にコーティングした触媒については逐次酸化反応抑制によるメタクリル酸選択率向上に大きな効果が期待できる。造粒または担体にコーティングする際、水溶性有機化合物水溶液の濃度に特に制限はない。触媒組成物100重量部に対して1~20重量部の範囲の水溶液を用いると触媒強度、触媒調製の再現性の面で好ましく、2~10重量部の範囲の水溶液を用いることがより好ましい。本発明において各細孔の細孔径が1~10μmの範囲に集中する細孔構成が得られる原因の一つは水溶性有機化合物が常圧下、100℃以上の沸点を有し、焼成段階までは触媒中に残っているためと考えられる。従って、水だけ、またはアセトンなどの低沸点物の水溶液を用いた場合、効果はほとんど得られない。水溶性有機化合物の添加割合が0.5重量部未満では細孔発現の効果は期待できない。また、10重量部を越えると、ヘテロポリ酸が必要以上に溶解し、造粒体の凝集などが生じ、造粒、または担体へのコーティングが難しくなる。

【0014】水溶性有機化合物の水溶液の添加方法は特に限定されるものではないが、触媒組成物と無機繊維の混合物へ、造粒または担体にコーティングを行う際、噴霧等を行い徐々に添加することができる。触媒として該混合物を担体にコーティングする場合には、担体として触媒成分と反応して性能を低下させないものであれば特に限定されないが、シリカ、アルミナ、シリカアルミナ、カーボン、シリコンカーバイドなど一般的に用いられているものを使用できる。その中でシリカ、アルミナ、シリカアルミナを用いることが触媒製造コストの点でより好ましい。造粒、または担体にコーティングするのはパン型、転動型、流動型、または攪拌を併用するなどの複合型の装置のいずれを用いても良い。焼成方法はヘテロポリ酸が分解しなければ特に限定されないが、通常250~450℃、より好ましくは300~400℃

で、常圧下、空気中または窒素中で焼成することが触媒製造コストの点で好ましい。上記の方法によって得られた触媒は、細孔径が $1\sim 10\mu\text{m}$ の範囲にある細孔の細孔容積が全細孔容積の72%以上であり、かつ細孔径が $1\mu\text{m}$ 未満の範囲にある細孔の細孔容積が $0.03\text{ml/g}$ 未満で、全細孔容積が $0.06\text{ml/g}$ 以上に制御されている。また、細孔径が $1\sim 10\mu\text{m}$ の範囲にある細孔の細孔容積が全細孔容積の80%以上であり、かつ細孔径が $1\mu\text{m}$ 未満の範囲にある細孔の細孔容積が $0.03\text{ml/g}$ 未満で、全細孔容積が $0.06\text{ml/g}$ 以上に制御されているものがより好まれる。

【0015】本発明はまた前記の触媒の存在下にメタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化することを特徴とするメタクリル酸の製造方法にも係わる。本発明による気相接触酸化反応は原料ガスとして1~10容量%のメタクロレイン、3~20容量%の分子状酸素及び70~90容量%の希釈ガスからなる混合ガスを用い、該ガスを前記した触媒粒子上に $250\sim 450^\circ\text{C}$ の温度範囲及び $100\sim 1100\text{kPa}$  (常圧~10気圧)の圧力下、空間速度 $300\sim 5000/\text{hr}$ で導入することで実施される。分子状酸素としては通常空気が使用されるが、純酸素を使用しても良い。希釈ガスとしては、窒素、炭酸ガスなどの不活性ガスが使用される。また、反応ガスに含まれる非凝縮性のガスの一部を循環して使用しても良い。希釈ガスとして水蒸気を併せて使用することが、活性、選択性を高める上で好ましい。その場合、原料ガス中の水蒸気は通常60容量%まで添加される。しかし、本発明の触媒を上記以外の方法でメタクリル酸製造に供しても本発明は実施できる。

#### 【0016】

【実施例】実施例によって本発明をさらに詳細に説明する。なお本発明は実施例に限定されるものではない。転化率、メタクリル酸選択率は次の通り定義される。

【0017】転化率(%) =  $\left[ \frac{\text{反応したメタクロレインのモル数}}{\text{供給したメタクロレインのモル数}} \right] \times 100$

【0018】メタクリル酸の選択率(%) =  $\left[ \frac{\text{生成したメタクリル酸のモル数}}{\text{反応したメタクロレインのモル数}} \right] \times 100$

#### 【0019】実施例1

水 $6000\text{ml}$ と85%磷酸 $80.1\text{g}$ 、三酸化モリブデン $1000\text{g}$ 、五酸化バナジウム $63\text{g}$ 、酸化銅 $9.7\text{g}$ 、95%硫酸 $6.5\text{g}$ とを混合し7時間加熱還流して均一な溶液を得た。これを第一の原料溶液とした。28%アンモニア水 $135\text{g}$ と水酸化セシウム $47.3\text{g}$ と水 $420\text{ml}$ を混ぜ第二の原料溶液とした。第一の原料溶液を $15^\circ\text{C}$ に保ち攪拌しながら、第二の原料溶液を滴下し、得られたスラリーを噴霧乾燥した。

【0020】乾燥した触媒粉に平均直径 $10\mu\text{m}$ で平均長さ $100\mu\text{m}$ のガラス繊維を触媒粉100重量部に対

して15重量部添加し、これをV型混合機で10分間混合して、均一な混合粉を得た。直径 $3\text{mm}$ の球状シリカアルミナ担体を回転しているドラム内に転動させ、ドラム壁温を $95\sim 100^\circ\text{C}$ に加温しながら、10重量%エチレングリコール水溶液をスプレーで担体上に噴霧すると同時に、上記の混合粉を担持率が50重量%になるように徐々に投入し担持触媒を得た。エチレングリコールの添加量は触媒粉100重量部に対して5.0重量部であった。このシリカアルミナ上に担持された造粒触媒を $360^\circ\text{C}$ で10時間空気中で焼成した。

【0021】この触媒の細孔分布を水銀ポロシメーターで測定したところ、細孔径が $1\mu\text{m}$ 未満の細孔の細孔容積は $0.02\text{ml/g}$ であり、全細孔容積が $0.12\text{ml/g}$ で、そのうち細孔径が $1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ の細孔の細孔容積は82%であった。得られた触媒 $20\text{ml}$ を1インチの反応器に充填し、メタクロレイン3容量%、酸素9容量%、水蒸気20容量%、窒素68容量%という原料ガス組成、反応器温度 $300^\circ\text{C}$ 、空間速度 $800/\text{hr}$ 、反応器出口圧 $120\text{kPa}$  ( $0.2\text{Kg f/cm}^2$ )で反応を行い、触媒の性能を評価した。結果を表1に示した。

#### 【0022】実施例2

エチレングリコール水溶液濃度を10重量%から2重量%に変えた以外は実施例1と同様に触媒を調製した。エチレングリコールの添加量は触媒粉に対して1.0重量%であった。この触媒の細孔分布を水銀ポロシメーターで測定したところ、細孔径が $1\mu\text{m}$ 未満の細孔の細孔容積は $0.02\text{ml/g}$ であり、全細孔容積が $0.13\text{ml/g}$ で、そのうち細孔径が $1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ の細孔の細孔容積は84%であった。この触媒の性能評価結果を表1に示した。

#### 【0023】比較例1

触媒性能に及ぼす無機繊維の効果を明らかにするため、ガラス繊維を添加しなかった以外は実施例1と同様に触媒を調製した。エチレングリコールの添加量は触媒粉に対して4.9重量%であった。この触媒の細孔分布を水銀ポロシメーターで測定したところ、細孔径が $1\mu\text{m}$ 未満の細孔の細孔容積は $0.07\text{ml/g}$ であり、全細孔容積が $0.08\text{ml/g}$ で、そのうち細孔径が $1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ の細孔の細孔容積は12%であった。この触媒の性能評価結果を表1に示した。

#### 【0024】比較例2

触媒性能に及ぼす常圧下 $100^\circ\text{C}$ で液体である水溶性有機化合物の効果を明らかにするため、造粒時にエチレングリコールを含まない水だけを噴霧した以外は実施例1と同様に触媒を調製した。この触媒の細孔分布を水銀ポロシメーターで測定したところ、細孔径が $1\mu\text{m}$ 未満の細孔の細孔容積は $0.05\text{ml/g}$ であり、全細孔容積が $0.09\text{ml/g}$ で、そのうち細孔径が $1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ の細孔の細孔容積は44%であった。この触媒の

性能評価結果を表1に示した。

#### 【0025】比較例3

触媒性能に及ぼす常圧下100℃で液体である水溶性有機化合物の効果を明らかにするため、造粒時に1重量%のメチルセルロース水溶液を噴霧した以外は実施例1と同様に触媒を調製した。メチルセルロースの添加量は触媒粉に対して0.6重量%であった。この触媒の細孔分布を水銀ポロシメーターで測定したところ、細孔径が1μm未満の細孔の細孔容積は0.05ml/gであり、全細孔容積が0.09ml/gで、そのうち細孔径が1μm~10μmの細孔の細孔容積は42%であった。この触媒の性能評価結果を表1に示した。

#### 【0026】比較例4

触媒性能に及ぼす常圧下100℃で液体である水溶性有機化合物の効果を明らかにするため、造粒時に10重量%のエタノール水溶液を噴霧した以外は実施例1と同様に触媒を調製した。エタノールの添加量は触媒粉に対して6重量%であった。この触媒の細孔分布を水銀ポロシメーターで測定したところ、細孔径が1μm未満の細孔の細孔容積は0.04ml/gであり、全細孔容積が0.08ml/gで、そのうち細孔径が1μm~10μmの細孔の細孔容積は49%であった。この触媒の性能評価結果を表1に示した。

#### 【0027】比較例5

触媒性能に及ぼす常圧下100℃で液体である水溶性有機化合物の効果を明らかにするため、造粒時に30重量%のエチレングリコール水溶液を噴霧した以外は実施例1と同様に触媒を調製しようとしたが、途中で造粒体が凝集しコーティングができなくなった。エチレングリコールの添加量は触媒粉に対して15重量%であった。この触媒の細孔分布を水銀ポロシメーターで測定したところ、細孔径が1μm未満の細孔の細孔容積は0.03ml/gであり、全細孔容積が0.09ml/gで、そのうち細孔径が1μm~10μmの細孔の細孔容積は65%であった。この触媒の性能評価結果を表1に示した。

#### 【0028】実施例3

2重量%エチレングリコール水溶液のかわりに2重量%グリセリン水溶液を用いた以外は実施例2と同様に触媒を調製した。グリセリンの添加量は触媒粉に対して1.0重量%であった。この触媒の細孔分布を水銀ポロシメ

ーターで測定したところ、細孔径が1μm未満の細孔の細孔容積は0.01ml/gであり、全細孔容積が0.13ml/gで、そのうち細孔径が1μm~10μmの細孔の細孔容積は91%であった。この触媒の性能評価結果を表1に示した。

#### 【0029】実施例4

ガラス繊維を添加するかわりに平均直径0.7μm、平均長さ22μmのホウ酸アルミニウムウィスカーを触媒粉に対して10重量%添加する以外は実施例3と同様に触媒を調製した。グリセリンの添加量は触媒粉に対して1.0重量%であった。この触媒の細孔分布を水銀ポロシメーターで測定したところ、細孔径が1μm未満の細孔の細孔容積は0.02ml/gであり、全細孔容積が0.11ml/gで、そのうち細孔径が1μm~10μmの細孔の細孔容積は81%であった。この触媒の性能評価結果を表1に示した。

#### 【0030】比較例6

無機繊維の添加量の影響を確認するために平均長さ22μmのホウ酸アルミニウムウィスカーの添加量を触媒粉100重量部に対して25重量部添加した以外は実施例4と同様に触媒を調製した。グリセリンの添加量は触媒粉100重量部に対して1.0重量部であった。この触媒の細孔分布を水銀ポロシメーターで測定したところ、細孔径が1μm未満の細孔の細孔容積は0.03ml/gであり、全細孔容積が0.12ml/gで、そのうち細孔径が1μm~10μmの細孔の細孔容積は73%であった。この触媒の性能評価結果を表1に示した。

#### 【0031】比較例7

平均長さ3μmに破碎したホウ酸アルミニウムウィスカーを用いる以外は実施例4と同様に触媒を調製した。グリセリンの添加量は触媒粉100重量部に対して1.0重量部であった。この触媒の細孔分布を水銀ポロシメーターで測定したところ、細孔径が1μm未満の細孔の細孔容積は0.03ml/gであり、全細孔容積が0.05ml/gで、そのうち細孔径が1μm~10μmの細孔の細孔容積は38%であった。この触媒の性能評価結果を表1に示した。

#### 【0032】

【表1】



	メタクロレイン転化率	メタクリル酸選択率
実施例1	76.7%	89.2%
実施例2	78.8%	88.0%
比較例1	77.0%	84.6%
比較例2	76.5%	85.1%
比較例3	77.2%	85.7%
比較例4	76.1%	84.5%
比較例5	70.5%	84.4%
実施例3	79.1%	89.0%
実施例4	80.2%	88.3%
比較例6	73.6%	85.5%
比較例7	76.2%	84.3%

## 【0033】

【発明の効果】本発明の方法によって得られた触媒は、細孔径が1～10 $\mu$ mの範囲にある細孔の細孔容積が全細孔容積の72%以上であり、かつ細孔径が1 $\mu$ m未満の範囲にある細孔の細孔容積が0.03ml/g未満で、全細孔容積が0.06ml/g以上に制御されている。また、細孔径が1～10 $\mu$ mの範囲にある細孔の細

孔容積が全細孔容積の80%以上であり、かつ細孔径が1 $\mu$ m未満の範囲にある細孔の細孔容積が0.03ml/g未満で、全細孔容積が0.06ml/g以上に制御されているものがより好まれる。これらの触媒は、メタクロレインの分子状酸素による気相接触酸化によるメタクリル酸の製造において、優れた選択性を示す。

## フロントページの続き

(72)発明者 西村 徹  
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
化学株式会社内  
(72)発明者 永山 時男  
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
化学株式会社内

Fターム(参考) 4G069 AA03 AA08 BA03B BA13A  
BA14A BB06A BB06B BB07B  
BC03A BC05A BC06A BC06B  
BC16B BC19A BC25A BC26A  
BC27A BC31A BC31B BC54A  
BC54B BC59A BC59B BC67A  
BD02A BD03B BD05A BD07A  
BD07B BD08A BD08B BE06C  
BE08C BE17A CB17 DA06  
EA02Y EA03X EA03Y EB18Y  
EC07X EC09X FA02 FB07  
FB09 FB30 FB62 FB63 FC05  
FC08  
4H006 AA02 AC46 BA02 BA04 BA05  
BA09 BA12 BA13 BA14 BA20  
BA27 BA30 BA33 BA34 BA35  
BA36 BA55 BA56 BA75 BA81  
BC13 BC32 BE30 BS10  
4H039 CA65 CC30

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**